
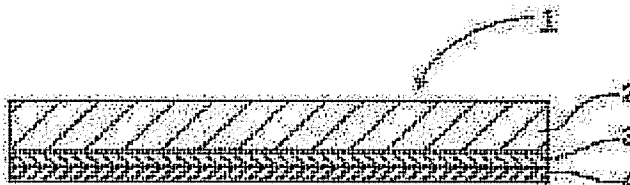


TRANSPARENT FILM WITH BARRIER PROPERTIES**Publication number:** JP11291385 (A)**Publication date:** 1999-10-26**Inventor(s):** MIKAMI KOICHI; OBOSHI TAKANORI**Applicant(s):** DAINIPPON PRINTING CO LTD**Classification:****- international:** *C08J7/04; B32B9/00; C23C16/40; C08J7/00; B32B9/00; C23C16/40; (IPC1-7): C08J7/04; B32B9/00; C23C16/40***- European:****Application number:** JP19980117889 19980414**Priority number(s):** JP19980117889 19980414**Also published as:** JP4108824 (B2)**Abstract of JP 11291385 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a useful transparent film with superb barrier properties which uses a polyester resin film as a base material film and is free from yellowing or deterioration or the like using a plasma chemical vapor deposition process and further has no arcing holes with high transparency and unexcelled barrier properties to an oxygen gas, a water vapor or the like. **SOLUTION:** An easily adherent film coating agent composed mainly of a resin vehicle is applied to one of the faces of a polyester resin film 2, and further this film 2 is stretched at least in one direction together with a coating film and then is dried to form an easily adherent layer 3. In addition, a vapor-deposited thin coating film 4 of an inorganic oxide is formed by a plasma chemical vapor deposition process, on the easily adherent layer 3.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-291385

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶
B 3 2 B 9/00
C 2 3 C 16/40
// C 0 8 J 7/04
識別記号
CFD

F I
B 3 2 B 9/00 A
C 2 3 C 16/40
C 0 8 J 7/04 CFDP

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-117889

(22) 出願日 平成10年(1998)4月14日

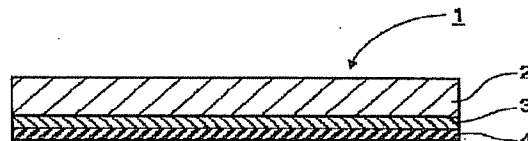
(71) 出願人 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(72) 発明者 三上 浩一
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(72) 発明者 大星 隆則
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(74) 代理人 弁理士 金山 聡

(54) 【発明の名称】 透明バリア性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 基材フィルムとして、ポリエステル系樹脂フィルムを使用し、更に、プラズマ化学蒸着法を利用し、黄変あるいは劣化等がなく、かつ、アーキング孔がなく、更に、優れた透明性を有すると共に酸素ガス、水蒸気等に対する優れたバリア性を有する有用な透明バリア性フィルムを提供するものである。

【解決手段】 ポリエステル系樹脂フィルムの一方向の面に、樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤を塗布し、更に、該フィルムを塗膜と共に少なくとも一方向に延伸および乾燥して易接着性層を設け、更に、該易接着性層の面に、プラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜を設けたことを特徴とする透明バリア性フィルムに関するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル系樹脂フィルムの一方向の面に、樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤を塗布し、更に、該フィルムを塗膜と共に少なくとも一方向に延伸および乾燥して易接着性層を設け、更に、該易接着性層の面に、プラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜を設けたことを特徴とする透明バリア性フィルム。

【請求項2】 ポリエステル系樹脂フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルム、または、ポリエチレンナフタレートフィルムのいずれかからなることを特徴とする上記の請求項1に記載する透明バリア性フィルム。

【請求項3】 易接着性被膜塗剤が、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、または、(メタ)アクリル系樹脂の1種以上をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤からなることを特徴とする上記の請求項1または2に記載する透明バリア性フィルム。

【請求項4】 易接着性被膜塗剤が、シランカップリング剤を含む易接着性被膜塗剤からなることを特徴とする上記の請求項1、2または3に記載する透明バリア性フィルム。

【請求項5】 無機酸化物の蒸着薄膜が、酸化ケイ素の蒸着連続薄膜からなることを特徴とする上記の請求項1、2、3または4に記載する透明バリア性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明バリア性フィルムに関し、更に詳しくは、優れた透明性を有すると共に酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性に優れた透明バリア性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等に優れた包装用材料として、種々のものが開発され、提案されているが、それらの一つとして、近年、プラスチックフィルム等の基材フィルムの一方向の面に、物理気相成長法、あるいは、化学気相成長法を用いて、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた蒸着フィルムが提案されている。このものは、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等に優れ、かつ、透明性を有し、更に、環境対応に適う包装用材料として注目され、近年、他のプラスチックフィルム、あるいは、紙基材等の包装用材料と積層し、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、洗剤、その他等の種々の物品の充填包装に適し、その需要の拡大が期待されているものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のプラスチックフィルム等の基材フィルムの一方向の面に、物理気

相成長法、あるいは、化学気相成長法等を用いて、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた蒸着フィルムは、確かに、酸素ガス、あるいは、水蒸気等に対するバリア性を向上させることはできるが、このことは、プラスチックフィルム等の全ての種類の基材フィルムに適合するというものではないものである。例えば、上記のプラスチックフィルム等の基材フィルムとして、2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルムを使用し、その一方の面に、プラズマ化学蒸着法等の化学気相成長法を用いて、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた蒸着フィルムにおいては、物理気相成長法を用いて製造した蒸着フィルムと比較して、その蒸着膜の膜厚を、物理気相成長法を用いて製造した蒸着フィルムの膜厚よりも薄くしても、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等において同等レベルのバリア性を有する蒸着フィルムを製造することができるという利点を有するが、プラズマ化学蒸着法等の化学気相成長法を用いて蒸着フィルムを製造する場合には、プラズマ照射により、2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルム自身が、その影響を受け、例えば、2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルムが、黄変、あるいは、劣化しないし収縮する等の問題点を引き起し、酸素ガス、あるいは、水蒸気等に対するバリア性に優れた蒸着フィルムを製造することは、極めて困難であるというのが実状である。特に、上記の2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルムの一方向の面に、プラズマ化学蒸着法等の化学気相成長法を用いて、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた蒸着フィルムにおいては、酸素透過度、あるいは、水蒸気透過度が、 $1 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day}$ (23°C 、 90%)、あるいは、 $1 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ (40°C 、 100%)以下のハイバリア性である蒸着膜を有する蒸着フィルムを製造することは不可能に近いことである。更に、上記の2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルムの一方向の面に、プラズマ化学蒸着法等の化学気相成長法を用いて、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた蒸着フィルムにおいては、プラズマ照射中に起こるアーキング現象により、2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルムに貫通孔ができてしまうという、いわゆる、アーキング孔を形成するという問題点があり、蒸着フィルムを製造したとしても、その用をなさないという問題点がある。そこで本発明は、基材フィルムとして、2軸延伸ポリエステル系樹脂フィルムを使用し、更に、プラズマ化学蒸着法を利用し、黄変あるいは劣化等がなく、かつ、アーキング孔がなく、更に、優れた透明性を有すると共に酸素ガス、水蒸気等に対する優れたバリア性を有する有用な透明バリア性フィルムを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々研究の結果、基材フィルムと

して、ポリエステル系樹脂フィルムを使用し、該ポリエステル系樹脂フィルムの表面に、プラズマ化学蒸着法を利用して酸化ケイ素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成するに際し、該ポリエステル系樹脂フィルムの表面に、予め、耐プラズマ性を有する樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤を塗布し、更に、該フィルムを塗膜と共に少なくとも一方向に延伸および乾燥して易接着性層を設け、該易接着性層の面に、プラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜を設けたところ、該易接着性層が、耐プラズマ性層として作用し、ポリエステル系樹脂フィルムの黄変、劣化ないし収縮等の発生を防止し、かつ、いわゆる、アーキング孔等の発生等も防止し、更に、該易接着性層が、ポリエステル系樹脂フィルムの表面の凹凸を覆い、極めて平滑性に富む表面構造を構成し、その結果、ポリエステル系樹脂フィルムの表面に、無機酸化物の蒸着薄膜の蒸着、生長が極めて良好に行われ、緻密な無機酸化物の蒸着薄膜を形成することができ、かつ、ポリエステル系樹脂フィルムの表面に対する無機酸化物の蒸着薄膜の密着性に優れ、更に、無機酸化物の蒸着薄膜の膜厚が薄くても、酸素ガス、水蒸気等に対する優れたバリア性を有し、かつ、優れた透明性を有し、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、洗剤、その他等の種々の物品の充填包装に適する有用な透明バリア性フィルムを製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、ポリエステル系樹脂フィルム的一方の面に、樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤を塗布し、更に、該フィルムを塗膜と共に少なくとも一方向に延伸および乾燥して易接着性層を設け、更に、該易接着性層の面に、プラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜を設けたことを特徴とする透明バリア性フィルムに関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】上記の本発明について以下に図面等を用いて更に詳しく説明する。まず、本発明にかかる透明バリア性フィルムの構成について、その一例を例示して図面を用いて説明すると、図1は、本発明にかかる透明バリア性フィルムについてその一例の層構成を示す模式的断面図である。

【0007】すなわち、本発明にかかる透明バリア性フィルム1は、図1に示すように、ポリエステル系樹脂フィルム2の表面に、樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤を塗布し、更に、該フィルム2を塗膜と共に少なくとも一方向に延伸および乾燥して易接着性層3を設け、更に、該易接着性層3の面に、プラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜4を設けた構成からなるものである。

【0008】上記の本発明において、本発明にかかる透明バリア性フィルムを構成するポリエステル系樹脂フィルムとしては、例えば、テレフタル酸若しくはその誘導

体、2,6-ナフタレンジカルボン酸若しくはその誘導体等のジカルボン酸と、エチレングリコールとの重縮合反応等によって得られるポリエステル系樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。而して、本発明においては、上記のようなポリエステル系樹脂のフィルムないしシートの上に、樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤を塗布し、更に、該フィルムを塗膜と共に、例えば、テンター方式あるいはチューブラー方式等によって一方向あるいは二方向に延伸および乾燥し、一ないし二方向に延伸処理された樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。具体的には、例えば、2軸延伸処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムあるいはポリエチレンナフタレートフィルム等を使用することができる。而して、本発明において、上記のポリエステル系樹脂フィルムの厚さとしては、製造時の安定性等から適宜に設定することが可能であるが、約6 μ mないし100 μ m位が好ましくは、更には、12 μ mないし50 μ m位が望ましいものである。なお、本発明において、用途に応じて、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、充填剤、その他等の所望の添加剤を、その透明性に影響しない範囲内で任意に添加し、それらを含有するポリエステル系樹脂フィルムを使用することができる。

【0009】次に、上記の本発明において、本発明にかかる透明バリア性フィルムを構成する樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤による易接着性層について説明すると、まず、上記の樹脂としては、ポリエステル系樹脂フィルムおよび無機酸化物の蒸着薄膜に対する密着性を有し、更に、プラズマ化学蒸着法によるプラズマに対する耐プラズマ性を有するものを使用することができ、具体的には、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、アミノプラスト系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、または、(メタ)アクリル系樹脂、その他等を使用することができる。而して、本発明において、易接着性被膜塗剤としては、上記のような樹脂の1種以上をビヒクルの主成分とし、これに、更に、必要ならば、充填剤、安定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、その他等の公知の添加剤を任意に添加し、溶媒、希釈剤等を加えて十分に混練して調整してなる易接着性被膜塗剤を使用することができるものである。そして、本発明においては、上記のような易接着性被膜塗剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレーコート、その他のコーティング法でポリエステル系樹脂フィルムの上にコーティングし、しかる後、該フィルムをコーティング膜と共に一方向ないし二方向に延伸および乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去し、更に、必要ならば、エージング処理等を施して、本発明にかかる易接着性被膜塗剤による易接着

性層を形成することができるものである。上記において、易接着性被膜塗剤における樹脂成分の含有量としては、0.5～50重量%位、好ましくは、1～30重量%位の割合で含まれていることが望ましいものである。なお、本発明において、上記の易接着性被膜塗剤による易接着性層の膜厚としては、例えば、0.01～50 μ m位、好ましくは、0.02～10 μ m位（乾燥状態において）が望ましい。

【0010】更に、本発明においては、上記のような易接着性被膜塗剤には、更に、シランカップリング剤を添加し、これを含む易接着性被膜塗剤による易接着性層を使用することもできる。上記において、シランカップリング剤としては、二元反応性を有する有機官能性シランモノマー類を使用することができ、例えば、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビス（ β -ヒドロキシエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルシリコンの水溶液等の1種ないしそれ以上を使用することができる。上記のようなシランカップリング剤は、その分子の一端にある官能基、通常、クロロ、アルコキシ、または、アセトキシ基等が加水分解し、シラノール基（SiOH）を形成し、これが、無機酸化物の蒸着薄膜を構成する金属、あるいは無機酸化物の薄膜表面上の活性な基、例えば、水酸基等の官能基と何らかの作用により、例えば、脱水縮合反応等の反応を起こして、無機酸化物の薄膜表面上にシランカップリング剤が共有結合等で修飾され、更に、シラノール基自体の無機酸化物の薄膜表面に吸着や水素結合等により強固な結合を形成する。他方、シランカップリング剤の他端にあるビニル、メタクリロキシ、アミノ、エポキシ、あるいは、メルカプト等の有機官能基が、ポリエステル系樹脂フィルムに存在する官能基等と反応して強固な結合を形成し、而して、該易接着性層を介して、ポリエステル系樹脂フィルムと無機酸化物の蒸着薄膜とを強固に密接着して、その接着強度を高め、その両者が積層強度の高い強固な積層構造を形成可能とするものであると推定されるものである。

【0011】而して、本発明において、上記の易接着性被膜塗剤としては、例えば、多官能イソシアネートとヒドロキシル基含有化合物との反応により得られるポリマー、具体的には、トリレンジイソシアナート、ジフェニ

ルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナート等の芳香族ポリイソシアナート、あるいは、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート等の脂肪族ポリイソシアナート等の多官能イソシアネートと、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリアクリレートポリオール等のヒドロキシル基含有化合物との反応により得られる一液ないし二液型のポリウレタン系樹脂、または、テレフタル酸若しくはその誘導体と、エチレングリコールとの重縮合反応等によって得られるポリエステル系樹脂若しくはその変性樹脂をビヒクルの主成分とし、これに、必要ならば、前述のシランカップリング剤、あるいは、充填剤、安定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、その他等の公知の添加剤を任意に添加し、溶媒、希釈剤等を加えて十分に混合して調整してなるポリウレタン系、または、ポリエステル系易接着性被膜塗剤を使用することが望ましいものである。而して、本発明において、上記のようなポリウレタン系、または、ポリエステル系易接着性被膜塗剤を使用することにより、これらの樹脂が、特に、プラズマ化学蒸着法におけるプラズマ照射に対する耐プラズマ性層として作用し、更に、その易接着性被膜塗剤による易接着性層を介して、ポリエステル系樹脂フィルムと無機酸化物の蒸着薄膜とを強固に密接着して、その接着強度を高め、その両者が積層強度の高い強固な積層構造を形成可能とすると共に該易接着性層の伸長度を向上させ、例えば、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後加工適性を向上させ、後加工時における無機酸化物の薄膜のクラック等の発生を防止するという利点を有するものである。

【0012】次にまた、上記の本発明において、本発明にかかる透明バリア性フィルムを構成するプラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜について説明すると、かかるプラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜としては、例えば、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスを原料とし、これと、更に、酸素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス、その他等を含む蒸着用混合ガス組成物を調整し、該蒸着用混合ガス組成物を使用して、低温プラズマ発生装置等を利用するプラズマ化学蒸着法（CVD法）を用いて酸化ケイ素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成する方法により製造することができる。上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができ、而して、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るためには、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0013】本発明において、具体的に、プラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜の形成法についてその一例を例示して説明すると、図2は、本発明にかかるプラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜の形成

法についてその概要を示すプラズマ化学蒸着装置の概略的構成図である。本発明においては、図2に示すように、まず、プラズマ化学蒸着装置11の真空チャンバー12内に配置された巻き出しロール13から、前述の樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤による易接着性層3を設けた延伸処理されたポリエステル系樹脂フィルム2を繰り出し、更に、該樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤による易接着性層3を設けた延伸処理されたポリエステル系樹脂フィルム2を、補助ロール14を介して所定の速度で冷却・電極ドラム15周面上に搬送する。而して、本発明においては、ガス供給装置16、17、および、原料揮発供給装置18等から酸素ガス、不活性ガス、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガス、その他等を供給し、それらからなる蒸着用混合ガス組成物を調整しながら原料供給ノズル19を通して真空チャンバー12内に該蒸着用混合ガス組成物を導入し、そして、上記の冷却・電極ドラム15周面上に搬送された上記の延伸処理されたポリエステル系樹脂フィルム2の上に設けた樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤による易接着性層3の上に、グロー放電プラズマ20によってプラズマを発生させて、これを照射して、酸化ケイ素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成し、製膜化する。本発明においては、その際に、冷却・電極ドラム15は、真空チャンバー12外に配置されている電源21から所定の電力が印加されており、また、冷却・電極ドラム15の近傍には、マグネット22を配置してプラズマの発生が促進されており、次いで、上記で酸化ケイ素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成した延伸処理されたポリエステル系樹脂フィルム2は、補助ロール23を介して巻き取りロール24に巻き取って、本発明にかかる透明バリア性フィルムを製造することができるものである。なお、図中、25は、真空ポンプを表す。上記の例示は、本発明にかかる透明バリア性フィルムの製造法の一例を例示するものであり、これによって本発明は限定されるものではないことは言うまでもないことである。

【0014】上記の本発明にかかるプラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜の形成法において、蒸着用混合ガス組成物を構成する蒸着用モノマーガスとしての有機珪素化合物等としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。本発明において、上記のような有機珪素化合物の中でも、1, 1,

3, 3-テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された蒸着膜の特性等から、特に、好ましい原料である。

【0015】次に、本発明において、上記のプラズマ化学蒸着法による酸化ケイ素等の無機酸化物の蒸着薄膜において、無機酸化物が酸化ケイ素の場合には、式 SiO_x （ただし、 x は、0～2の数を表す）で表される酸化ケイ素を主体とする連続状の蒸着薄膜であり、更に、透明性、バリア性等の点から、式 SiO_x （ただし、 x は、1. 3～1. 9の数を表す。）で表される酸化ケイ素の蒸着膜を主体とする薄膜である。また、上記の酸化ケイ素の蒸着薄膜は、珪素および酸素を構成元素とする珪素酸化物からなり、かつ、炭素、水素、珪素、または、酸素からなる微量構成元素の1種ないし2種以上からなる化合物の少なくとも1種以上を含有する酸化ケイ素の蒸着連続薄膜からなるものである。更に、上記の酸化ケイ素の蒸着薄膜は、炭素からなる化合物を含有する場合には、その膜厚の深さ方向において炭素の含有量が減少していることを特徴とするものである。更にまた、上記の酸化ケイ素の蒸着薄膜は、珪素原子の含有割合を100としたときに、炭素原子の含有割合を85以下とすることを特徴とするものである。而して、本発明においては、プラズマ化学蒸着法による酸化ケイ素等の無機酸化物の蒸着薄膜の表面を、例えば、X線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS）、二次イオン質量分析装置（Secondary Ion Mass Spectroscopy、SIMS）等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析する方法を利用して、蒸着薄膜面の分析を行うことより、上記のような、無機酸化物の蒸着薄膜の膜構造を分析することができるものである。なお、本発明において、酸化ケイ素の蒸着膜の膜厚としては、膜厚400Å以下であることが望ましく、具体的には、その膜厚としては、50～400Å位、より好ましくは、100～300Å位が望ましく、而して、上記において、300Å、更には、400Åより厚くなると、その膜にクラック等が発生し易くなるので好ましくなく、また、100Å、更には、50Å未満であると、バリア性の効果を奏することが困難になることから好ましくないものである。

【0016】上記のようにして製造した本発明にかかる透明バリア性フィルムは、例えば、樹脂のフィルム、紙基材、金属素材、合成紙、セロハン、その他等の包装用容器を構成する包装用素材等と任意に組み合わせ、例えば、ラミネートして種々の複合フィルムを製造し、種々の物品を充填包装するに適した包装材料を製造可能とするものである。上記の樹脂のフィルムとしては、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、

ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、酸変性ポリオレフィン系樹脂、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 μm から300 μm 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。また、上記において、紙基材としては、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材、その他等を使用することができる。上記において、紙層を構成する紙基材としては、坪量約80~600 g/m^2 位のもの、好ましくは、坪量約100~450 g/m^2 位のものを使用することが望ましい。また、上記において、金属素材としては、例えば、アルミニウム箔、あるいは、アルミニウム蒸着膜を有する樹脂のフィルム等を使用することができる。

【0017】次に、上記の本発明において、上記のような材料を使用して複合フィルムを製造する方法について説明すると、かかる方法としては、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法、その他等で行うことができる。而して、本発明においては、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理、フレイム処理、その他等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、ポリエステル系、イソシアネート系(ウレタン系)、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロー

ス系、その他等のラミネート用接着剤等の公知のアンカーコート剤、接着剤等を使用することができる。

【0018】次に、本発明において、上記のような複合フィルムを使用して製袋ないし製函する方法について説明すると、例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上記のような方法で製造した複合フィルムを使用し、その内層のヒートシール性樹脂層の面を対向させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。而して、その製袋方法としては、上記の複合フィルムを、その内層の面を対向させて折り曲げるか、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。その他、例えば、自立性包装袋(スタンディングパウチ)等も製造することが可能であり、更に、本発明においては、上記の複合フィルムを使用してチューブ容器等も製造することができる。上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンピースタイプ、ツウピースタイプ、その他等の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

【0019】次にまた、包装用容器として、紙基材を含む液体充填用紙容器の場合、例えば、積層材として、紙基材を積層した複合フィルムを製造し、これから所望の紙容器を製造するブランク板を製造し、しかる後該ブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を製両して、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはゲーベルトップタイプの液体用紙容器等を製造することができる。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

【0020】本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、透明性、酸素、水蒸気等に対するガスバリア性、耐衝撃性等に優れ、更に、ラミネート加工、印刷加工、製袋ないし製函加工等の後加工適性を有し、また、バリア性膜としての蒸着薄膜の剥離を防止し、かつ、その熱的クラックの発生を阻止し、その劣化を防止して、バリア性膜として優れた耐性を発揮し、例えば、飲食品、医薬品、洗剤、シャンプー、オイル、歯磨き、接着剤、粘着剤等の化学品ないし化粧品、その他等の種々の物品の充填包装適性、保存適性等に優れているものである。

【0021】

【実施例】上記の本発明について実施例を挙げて更に詳しく本発明を説明する。

実施例 1

(1)．基材として、易接着性層を設けた厚さ $12\mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ 160\AA の酸化ケイ素の蒸着薄膜を上記の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上の易接着剤層面に形成して、本発明にかかる透明バリア性フィルムを製造した。

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = 1 : 3 : 3 (単位: s l m)

真空チャンバー内の真空度: $5.0 \times 10^{-6} \text{ m b a r}$

蒸着チャンバー内の真空度: $6.0 \times 10^{-4} \text{ m b a r}$

冷却・電極ドラム供給電力: 10 kW

(2)．次に、上記で製造した透明バリア性フィルムの酸化ケイ素の蒸着薄膜の面を、下記の条件でプラズマ処理した。その結果、酸化ケイ素の蒸着薄膜表面の表面張力は、 35 dyn から 63 dyn になり濡れ性が向上した。

出力: 3 kW

プラズマガス: ヘリウム (He) と酸素 (O_2) との混合ガス

(3)．次に、上記でプラズマ処理した透明バリア性フィルムを使用し、これをドライラミネートコーター機の一方の送り出しロールに装着し、その酸化ケイ素の蒸着薄膜面に接着剤層を形成し、他方、シーラントフィルムである厚さ $40\mu\text{m}$ の線状低密度ポリエチレンフィルムを使用し、これを他方の送り出しロールに装着し、しかる後その両者を下記の条件でドライラミネートして、複

合フィルムを製造した。

接着剤層: ウレタン系接着剤を使用

(主剤) ウレタン系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、タケネート A-515)

(硬化剤) イソシアネート系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、A-50)

(混合比) 主剤: 硬化剤 = 10 : 1

(溶剤) 酢酸エチル

(塗布量) 4.0 g/m^2 (ドライ)

【0022】比較例 1

(1)．基材として、厚さ $12\mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ 160\AA の酸化ケイ素の蒸着薄膜を上記の 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの上に形成して、透明バリア性フィルムを製造した。

反応ガス混合比: ヘキサメチルジシロキサン: 酸素ガス: ヘリウム = 1 : 3 : 3 (単位: s l m)

真空チャンバー内の真空度: $5.0 \times 10^{-6} \text{ m b a r}$

蒸着チャンバー内の真空度: $6.0 \times 10^{-4} \text{ m b a r}$

冷却・電極ドラム供給電力: 10 kW

(2)．次に、上記で製造した透明バリア性フィルムの酸化ケイ素の蒸着薄膜の面を、下記の条件でプラズマ処理した。その結果、酸化ケイ素の蒸着薄膜表面の表面張力は、 35 dyn から 64 dyn になり、濡れ性が向上した。

出力: 3 kW

プラズマガス: ヘリウム (He) と酸素 (O_2) との混合ガス

10 (3)．次に、上記でコロナ処理した透明バリア性フィルムを使用し、これをドライラミネートコーター機の一方向の送り出しロールに装着し、その酸化ケイ素の蒸着薄膜面に接着剤層を形成し、他方、シーラントフィルムである厚さ $40\mu\text{m}$ の線状低密度ポリエチレンフィルムを使用し、これを他方の送り出しロールに装着し、しかる後その両者を下記の条件でドライラミネートして、複合フィルムを製造した。

接着剤層: ウレタン系接着剤を使用

20 (主剤) ウレタン系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、タケネート A-515)

(硬化剤) イソシアネート系 (武田薬品工業株式会社製、商品名、A-50)

(混合比) 主剤: 硬化剤 = 10 : 1

(溶剤) 酢酸エチル

(塗布量) 4.0 g/m^2 (ドライ)

【0023】実験例 1

上記の実施例 1、および、比較例 1 で製造した各透明バリア性フィルムおよび複合フィルムについて、下記のデータを測定した。

30 (1)．酸素透過度の測定

これは、透明バリア性フィルムと複合フィルムについて、温度 23°C 、湿度 $90\%\text{RH}$ の条件で、米国、モコン (MOCON) 社製の測定機 [機種名、オクストラン (OXTRAN)] にて測定した。

(2)．水蒸気透過度の測定

これは、透明バリア性フィルムと複合フィルムについて、温度 40°C 、湿度 $90\%\text{RH}$ の条件で、米国、モコン (MOCON) 社製の測定機 [機種名、パーマトラン (PERMATRAN)] にて測定した。

40 (3)．色評価

これは、目視による着色観察、マクベス濃度計による測定、および、スガ試験機株式会社製のカラーコンピューターによる測定で評価した。

・目視による着色観察は、透明バリア性フィルムを 10 枚重ねて目視により、直接観察した。

・マクベス濃度計による測定は、透明バリア性フィルム 1 枚について、波長が 500 nm の全光線透過率で測定した。

50 ・カラーコンピューターによる測定は、透明バリア性フィルム 10 枚で測定した。

測定条件：(光源) C2度

(測定モード) 透過モード

(評価値) 黄色度 (Yi : 値が大きい程黄色い)

(4) . ラミネート強度の測定

これは、複合フィルムについて、エージング後、テンションで測定した。

(5) . 孔数の測定

これは、オムロン株式会社製の孔検査機を用いて、透明 *

*バリア性フィルムについて測定した。

上記の測定結果について、下記の表1、表2、表3、および、表4に示す。

【0024】

【表1】 酸素透過度および水蒸気透過度野測定

	酸素透過度 (ラミ後)	水蒸気透過度 (ラミ後)
実施例1	1. 1 (0. 5)	1. 0 (0. 6)
比較例1	2. 6 (1. 4)	1. 4 (1. 0)

上記の表1において、酸素透過度は、 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day} \cdot 23^\circ\text{C} \cdot 90\%\text{RH}$ の単位であり、また、水蒸気透過度は、 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 100\%\text{RH}$ の単位である。

【0025】

【表2】 色評価

	目視観察	全光線透過率 [%]	黄色度 [Yi]
実施例1	無色透明	92	4. 4
比較例1	やや黄色	86	7. 5

【0026】

【表3】 ラミネート強度の測定

	ラミネート強度 [gf]	剥離界面
実施例1	剥離不可	—
比較例1	650	PET/SiO _x

上記の表3において、PET/SiO_x は、剥離界面が、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと酸化ケイ素の蒸着薄膜との界面であることを意味するものである。

【0027】

【表4】 孔数の測定

20

	孔数 [個/10000m ²]
実施例1	0
比較例1	3

30

【0028】上記の測定結果から明らかなように、実施例1にかかる透明バリア性フィルム、複合フィルムは、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性、特に、水蒸気バリア性および透明性について、比較例1のそれよりもはるかに優れていることが確認できた。特に、透明性については、易接着剤層が、蒸着時のプラズマによる基材フィルムの劣化を防止する効果があり、基材フィルム黄変化を抑制することができた。また、基材フィルムの凹凸が小さいために、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等も向上する結果を得られた。次に、実施例1にかかる透明バリア性フィルムは、易接着剤層の効果により、基材フィルムと無機酸化物の蒸着薄膜との密着性が向上し、ラミネート強度が向上した。一方、比較例1にかかる透明バリア性フィルムは、基材フィルムと無機酸化物の蒸着薄膜との密着性が低いので、そこから剥離して、ラミネート強度が低かった。更に、実施例1にかかる透明バリア性フィルムは、易接着剤層が耐プラズマ層の役割を果たしたために、プラズマによるアーキング孔の発生を抑えることができた。他方、比較例1にかかる透明バリア性フィルムは、プラズマによるアーキング孔の発生を抑えることができなかった。上記のように、実施例1にかかる透明バリア性フィルムおよび複合フィルムは、比較例1のそれらよりもはるかに優れていることが確認できた。

【0029】

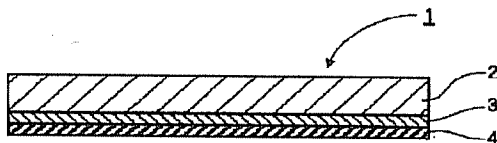
【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明は、基材フィルムとして、ポリエステル系樹脂フィルム

を使用し、該ポリポリエステル系樹脂フィルムの表面に、プラズマ化学蒸着法を利用して酸化ケイ素等の無機酸化物の蒸着薄膜を形成するに際し、該ポリエステル系樹脂フィルムの表面に、予め、樹脂をビヒクルの主成分とする易接着性被膜塗剤を塗布し、更に塗膜と共に少なくとも一方向に延伸および乾燥して易接着性層を設け、該易接着性層の面に、プラズマ化学蒸着法による無機酸化物の蒸着薄膜を設けて、該易接着性層が、耐プラズマ層として作用し、ポリエステル系樹脂フィルムの黄変、劣化ないし収縮等の発生を防止し、かつ、いわゆる、アーキング孔等の発生等も防止し、更に、該易接着性層が、ポリエステル系樹脂フィルムの表面の凹凸を覆い、極めて平滑性に富む表面構造を構成し、その結果、ポリエステル系樹脂フィルムの表面に、無機酸化物の蒸着薄膜の蒸着、生長が極めて良好に行われ、緻密な無機酸化物の蒸着薄膜を形成することができ、かつ、ポリエステル系樹脂フィルムの表面に対する無機酸化物の蒸着薄膜の密着性に優れ、更に、無機酸化物の蒸着薄膜の膜厚が薄くても、酸素ガス、水蒸気等に対する優れたバリア性を有し、かつ、優れた透明性を有し、例えば、食品、医薬品、化粧品、洗剤、その他等の種々の物品の充填包装に適する有用な透明バリア性フィルムを製造し得ることができるというものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる透明バリア性フィルムの層構成

【図1】



の概略を示す概略的断面図である。

【図2】本発明にかかる透明バリア性フィルムの製造法についてその概要を示すプラズマ化学蒸着装置の概略的構成図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|---------------|
| 1 | 透明バリア性フィルム |
| 2 | ポリエステル系樹脂フィルム |
| 3 | 易接着性層 |
| 4 | 無機酸化物の蒸着薄膜 |
| 10 | 11 プラズマ化学蒸着装置 |
| | 12 真空チャンバー |
| | 13 巻き出しロール |
| | 14 補助ロール |
| | 15 冷却・電極ドラム |
| | 16 ガス供給装置 |
| | 17 ガス供給装置 |
| | 18 原料揮発供給装置 |
| | 19 原料供給ノズル |
| | 20 グロー放電プラズマ |
| 20 | 21 電源 |
| | 22 マグネット |
| | 23 補助ロール |
| | 24 巻き取りロール |
| | 25 真空ポンプ |

【図2】

